

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-315482

(43)Date of publication of application : 16.11.1999

(51)Int.Cl.

D06N 7/00  
 B32B 25/08  
 B32B 27/32  
 B32B 27/40

(21)Application number : 10-118445

(71)Applicant : ACHILLES CORP

(22)Date of filing : 28.04.1998

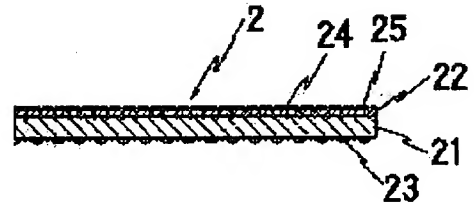
(72)Inventor : SUZUKI YOJI  
 ARAI KEIJI

### (54) DECORATIVE SHEET AND ITS PRODUCTION

#### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a decorative sheet excellent in thickness, physical properties and resistance to the flattening-out of a grain pattern with time, by sequentially forming a foamed layer comprising a cross-linked polyethylene-based polymer, a skin layer comprising a polyolefin-based thermoplastic elastomer, an embossed surface having a grain pattern, and finally a silicone-modified polycarbonate-based polyurethane coating film on a base fabric.

**SOLUTION:** This decorative sheet 2 is obtained by forming a foamed layer 21 comprising at least one cross-linked polyethylene-based polymer on a base fabric 23 comprising a woven fabric, a knitted fabric or a non-woven fabric composed of polyolefin-based fibers, then subjecting the foamed layer on the fabric to a corona discharge treatment so as to increase adhesiveness to a skin layer 22 which will be formed in the next step, further directly laminating the skin layer 22 comprising a polyolefin-based thermoplastic elastomer to the corona-discharge treated layer without using an adhesive, furthermore embossing the skin layer to form an embossed surface having a grain pattern, and finally coating the embossed surface with a silicone-modified polycarbonate-based polyurethane solution to form a coating film 25.



**\* NOTICES \***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1]A decoration sheet provided with an epidermis layer which consists of thermoplastic elastomer olefin formed at least on a foaming layer which consists of bridge construction ethylene system polymer, and its surface.

[Claim 2]The decoration sheet according to claim 1 which forms an epidermis layer which consists of thermoplastic elastomer olefin in the surface of a foaming layer which consists of bridge construction ethylene system polymer without passing adhesives.

[Claim 3]The decoration sheet according to claim 1 or 2 which forms a base fabric in a rear face of a foaming layer which consists of cross-linked polyethylene system polymer.

[Claim 4]The decoration sheet according to claim 3 whose base fabric is textile fabrics, knitted fabric, or a nonwoven fabric which consists of polyolefine textiles.

[Claim 5]Claim 1 - a decoration sheet given in 4 any 1 paragraphs in which it comes to form a tunic by a silicon denaturation polycarbonate system polyurethane solution in the surface of an epidermis layer which consists of thermoplastic elastomer olefin.

[Claim 6]Claim 1 - a decoration sheet given in 5 any 1 paragraphs in which it comes to form a variegated pattern by embossing in the surface.

[Claim 7]A manufacturing method of a decoration sheet forming an epidermis layer which consists of thermoplastic elastomer olefin directly in the surface of a base sheet in which a foaming layer which the surface side becomes from bridge construction ethylene system polymer was formed at least without passing an adhesives layer.

[Claim 8]A manufacturing method of the decoration sheet according to claim 6 performing corona discharge treatment to the surface of a foaming layer which consists of bridge construction ethylene system polymer before forming an epidermis layer which consists of thermoplastic elastomer olefin.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the decoration sheet which has the foaming layer which made the olefin system polymer the subject.

[0002]

[Description of the Prior Art]Conventionally, as raw materials, such as furniture mounting material, an interior material for vehicles, a shoes instep cover member, a bag, pouches, Decoration sheets generally called a vinyl chloride leather, such as a thing in which the layer by polyvinyl chloride was formed on the surface of the base fabric, and a thing in which the layer by thermoplastic elastomer olefin was formed on the surface of the base fabric generally called a TPO leather, are used.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]By the way, the TPO leather which the above-mentioned vinyl chloride leather described above although the thing of a non-foaming type and the foaming type thing were marketed is a thing of the non-foaming type for which the most formed the layer by the thermoplastic elastomer olefin of not foaming on the surface of a base fabric. Although there is an advantage, like a foaming type decoration sheet is lightweight and aesthetic property is soft, Since art special [ it is / / difficult for a raw material to obtain the foaming layer of this thermoplastic elastomer olefin in the TPO leather which is thermoplastic elastomer olefin, and ] although manufactured is needed, it has not come to be widely used like the foaming type decoration sheet of a vinyl chloride leather.

[0004]Like a TPO leather, this invention provides manufacturing with a decoration sheet which does not require special art, and a manufacturing method for the same, though it is a decoration sheet of the foaming type which uses an olefin system polymer as the main raw materials.

[0005]

[Means for Solving the Problem]A decoration sheet of this invention made in order to solve an aforementioned problem is provided with an epidermis layer which consists of thermoplastic elastomer olefin formed at least on a foaming layer which consists of bridge construction ethylene system polymer, and its surface.

[0006]A foaming layer which consists of the above-mentioned bridge construction ethylene system polymer is obtained by making ethylene system polymer construct a bridge and making this foam by irradiating with high-energy radiation, such as an electron beam, a beta ray, and a gamma ray.

[0007]The above-mentioned ethylene system polymer Low density polyethylene (LDPE), linear low density polyethylene (L-LDPE), Polyethylene, such as ultra low density polyethylene (V-LDPE); A copolymer with other monomers which make ethylene a subject, For example, ethylene/vinyl acetate copolymer, ethylene/(meta) acrylic ester copolymer, ethylene system copolymer [ , such as ethylene / alpha olefin system copolymer, ] (graft copolymer is also included); -- mixture [ of two or more sorts of ethylene system polymer chosen from these ]; -- other polymer which makes

ethylene system polymer of these a subject. for example, polyvinyl acetate and polypropylene (random or a block copolymer of propylene and ethylene.) . Namely, random polypropylene, block polypropylene, etc. are included. It is mixture [ with polybutene, a butene / alpha olefin copolymer, olefin system rubbers (polyisoprene rubber, isobutylene isoprene rubber, ethylene/propylene rubber, ethylene / butene rubber, ethylene / hexene rubber, ethylene / octene rubber, etc.), an ionomer, etc. ]; etc.

[0008]It is made to foam in the above-mentioned ethylene system polymer, and a foaming agent for forming a bridge construction ethylene system polymer foaming layer is added. As this foaming agent, azodicarboamide, oxybis benzene sulfonylhydrazide, A kind or two sorts or more of pyrolysis type organic system foaming agents chosen from benzenesulphonyl hydrazide, p-tosyl hydrazide, diazoaminobenzene, azobisisobutyronitrile, etc. can be used. Although an addition of these foaming agents changes with desired expansion ratio, kinds of foaming agent to be used, etc. and is not generally decided, it is about 0.5-10 weight sections per ethylene system polymer 100 weight section as a rule of thumb.

[0009]To the above-mentioned ethylene system polymer, various additive agents, such as softeners, such as a foaming auxiliary, paraffin series oil, and an olefin system wax, lubricant, an antioxidant, a spray for preventing static electricity, fire retardant, an ultraviolet ray absorbent, light stabilizer, colorant, and an inorganic bulking agent, may be added if needed.

[0010]The above-mentioned bridge construction ethylene system polymer foaming layer The above-mentioned ethylene system polymer, After extruding and sheet-izing a constituent which consists of various additive agents added a foaming agent and if needed from a T die of an extrusion machine, for example, crosslinking reaction of the electron beam etc. is irradiated with and carried out, and it is obtained by making it heat and foam after that.

[0011]As for especially thickness of a bridge construction ethylene system polymer foaming layer, it is desirable to be referred to as about 0.5-1.5 mm about 0.1-2.0 mm. When thickness of a bridge construction ethylene system polymer foaming layer is too thin, it is the conventional TPO leather (.) etc. Namely, if only a decoration sheet in which only a non-foaming thermoplastic-elastomer-olefin layer was formed, and a decoration sheet practically equal are obtained but thickness of a bridge construction ethylene system polymer foaming layer becomes thick too much, There are problems, like aesthetic property becomes hard, and also it becomes what has thickness of the whole decoration sheet unsuitable as what is used for a use like a vinyl chloride leather, a TPO leather, etc. which become thick too much and are used conventionally.

[0012]Thus, it sheet-izes, and although independent [ its ] (namely, bridge construction ethylene system polymer foaming sheet) can serve as a base sheet of a decoration sheet of this invention, bridge construction ethylene system polymer made to foam laminates this, a base fabric, etc., and, generally, let it be a base sheet of a decoration sheet of this invention. A base fabric, etc. a bridge construction ethylene system polymer foaming layer, and lamination with a base fabric etc., A bridge construction ethylene system polymer foaming layer (sheet) and a base fabric which were produced by performing it above, Extrude a constituent which consists of a method of laminating according to a post process, and various additive agents added ethylene system polymer, a foaming agent, and if needed on a base fabric from a T die of an extrusion machine, or by what is called a calendar topping method etc. A layer which consists of ethylene system polymer of un-foaming and a non-bridging state is formed on a base fabric, and it is carried out by bridge construction, a method of making it foam, etc. after that. Of course, it is also possible to use proper adhesives at this time.

[0013]. As the above-mentioned base fabric, are conventionally used in a TPO leather. Polyester, polyamide, polyacrylonitrile, polyolefine, synthetic fiber [, such as polyvinyl alcohol, ]; -- independent or mixed textiles, such as regenerated fiber [, such as natural fiber; rayon, such as cotton, silk, wool, and hemp, a staple fiber, and acetate, ], -- or, Textile fabrics, knitted fabric, a nonwoven fabric, etc. by which raising treatment was carried out if needed of consisting of multicomponent textiles etc. which denaturalized for super-thin textiles can be used by carrying out dissolution removal of at

least one ingredient from sea-island type structure, or dividing a biconstituent fiber of a sheath-core type or mandarin orange mold structure by mutual arrangement. Especially, since all will comprise an olefin system polymer when textile fabrics, knitted fabric, a nonwoven fabric, etc. which consist of polyolefine textiles are used as a base fabric, heating and when it carries out melting and recycles, there is an advantage that it is not necessary to exfoliate a base fabric specially, about an obtained decoration sheet.

[0014]An epidermis layer which consists of thermoplastic elastomer olefin is formed in the surface of a bridge construction ethylene system polymer foaming layer of a sheet used as the above-mentioned base.

[0015]As thermoplastic elastomer olefin, A thing of marketing currently conventionally used in a TPO leather etc. can be used as it is, For example, a mixture of a partial bridge construction thing of ethylene / alpha olefin copolymerization rubber, and olefin system resin, A mixture of rubber-like things, such as a partial bridge construction thing of ethylene / alpha olefin copolymer, and olefin system resin, a partial bridge construction thing of ethylene / alpha olefin copolymerization rubber, and ethylene resin, crude rubber, and a synthetic rubber, and olefin system resin, etc. can be used. To this thermoplastic elastomer olefin. Various additive agents, such as inorganic bulking agents, such as softeners, such as paraffin series oil and an olefin system wax, calcium carbonate, and talc, an antioxidant, light stabilizer, an ultraviolet ray absorbent, a spray for preventing static electricity, lubricant, and colorant, can be added if needed.

[0016]A way formation of this epidermis layer carries out the topping of the thermoplastic-elastomer-olefin constituent of a molten state rolled by a calendering roll to a bridge construction ethylene system polymer foamed layer surface, for example (the calendar topping method), How to extrude and laminate a thermoplastic-elastomer-olefin constituent of a molten state on a bridge construction ethylene system polymer foamed layer surface from a T die of an extrusion machine, It is carried out by a method of carrying out the heat lamination of the olefin system thermoplasticity elastomer sheet sheet-ized by the calendar method, an extrusion method, etc. on a bridge construction ethylene system polymer foamed layer surface, etc. When a thermoplastic-elastomer-olefin constituent is a liquid object, an epidermis layer by thermoplastic elastomer olefin can also be formed by coating with a proper means on a bridge construction ethylene system polymer foamed layer surface.

[0017]A decoration sheet of this invention an epidermis layer by thermoplastic elastomer olefin by the above means. Although it is desirable to manufacture as it forms in a bridge construction ethylene system polymer foamed layer surface directly without adhesives, It is also possible to manufacture an epidermis layer and a bridge construction ethylene system polymer foaming layer by thermoplastic elastomer olefin manufactured independently by pasting up using proper adhesives.

[0018]In forming an epidermis layer by thermoplastic elastomer olefin on a bridge construction ethylene system polymer foaming layer, Since the adhesive property of a bridge construction ethylene system polymer foaming layer and an epidermis layer by thermoplastic elastomer olefin is raised, before forming an epidermis layer by thermoplastic elastomer olefin, corona discharge treatment can also be performed to the surface of a bridge construction ethylene system polymer foaming layer.

[0019]Thus, the decoration sheet of obtained this invention can also form a variegated pattern by embossing in the surface. in particular, in a decoration sheet of this invention, since a foaming layer is formed of bridge construction ethylene system polymer, a foaming layer is not crushed at the time of embossing -- after embossing -- embossing before -- abbreviated -- the same thickness and physical properties are maintained. And a variegated pattern formed by embossing is fixed firmly, and disappearance (phenomenon in which unevenness returns along with temporality and a pattern disappears) of a variegated pattern by temporality which is seen when embossing is carried out to a general foaming layer is not seen. Thus, a decoration sheet of this invention also has an advantage of being suitable for forming a variegated pattern by embossing.

[0020] Since an epidermis layer consists of thermoplastic elastomer olefin, a decoration sheet of this invention is inferior to surface damage resistance, abrasion resistance, and oleic acid-proof nature compared with a vinyl chloride leather etc. In order to improve this, it is desirable to coat a silicon denaturation polycarbonate system polyurethane solution, and to form a tunic on an epidermis layer which consists of thermoplastic elastomer olefin.

[0021] With the above-mentioned silicon denaturation polycarbonate system polyurethane. . Are obtained by making a silicone compound which has polycarbonatediol, a diisocyanate compound, a low molecule chain extension agent, and the ORGANO polish ROKISHIRU group react at a desired rate. They are polyurethane which has the ORGANO polish ROKISHIRU group in a chain, or polyurethane which has the ORGANO polish ROKISHIRU group with which an end was closed by isocyanate group and a nonresponsive functional group.

[0022] As the above-mentioned polycarbonatediol, a kind or two sorts or more of polyalkylene carbonate diol chosen from polyethylene carbonate diol, polybutylene carbonate diol, polyhexamethylene carbonate diol, etc. can be used, for example.

[0023] As the above-mentioned diisocyanate compound, a kind or two sorts or more of diisocyanate compounds chosen from aromatic diisocyanate, aliphatic series diisocyanate, alicycle fellows diisocyanate, aliphatic series diisocyanate that has an annular group, etc., for example can be used. Even if this diisocyanate compound is the so-called diisocyanate compound of non-yellow transformation, difficulty -- although it does not interfere even if it is a turned type diisocyanate compound -- difficulty -- what was excellent in those who use a turned type diisocyanate compound by damage resistance, abrasion resistance, and oleic acid-proof nature is obtained. Also when a diisocyanate compound of non-yellow transformation must be used depending on a use, are, but. In such a case, by using a mixture with isophorone diisocyanate or cyclohexyl diisocyanate which made this a subject, or/and dicyclohexylmethane diisocyanate, if it is, Oleic acid-proof nature can be raised rather than a case where the other non-yellow transformation diisocyanate is used.

[0024] As a low molecule chain extension agent, a compound which has a kind chosen from aliphatic series diol, alicycle fellows diol, aliphatic diamine, alicycle fellows diamine, a hydrazine derivative, etc. or two sorts or more of at least two active hydrogen atoms, for example can be used.

[0025] It may be random or a poly alkyl siloxyl group and a poly aryl siloxyl group may carry out copolymerization of the ORGANO polish ROKISHIRU group in a silicone compound to block like shape. moreover -- as the ORGANO polish ROKISHIRU group with which an end was closed by isocyanate group and a nonresponsive functional group -- concrete -- a trialkylsilyl group and doria -- the ORGANO polish ROKISHIRU group closed with a reel siloxyl group is mentioned.

[0026] As silicon denaturation polycarbonate system polyurethane produced by making the above polycarbonatediol, diisocyanate compound, low molecule chain extension agent, and silicone compound react, It is desirable for content of the ORGANO polish ROKISHIRU group to use what is 1 to 50% of the weight of a range. If there is too little content of the ORGANO polish ROKISHIRU group, abrasion resistance will not fully improve, but if there is too much content of the ORGANO polish ROKISHIRU group, a problem that an adhesive property with an epidermis layer which consists of thermoplastic elastomer olefin gets worse will arise.

[0027] As silicon denaturation polycarbonate system polyurethane produced in a decoration sheet of this invention by making the above polycarbonatediol, diisocyanate compound, low molecule chain extension agent, and silicone compound react, It is desirable for a modulus to use a thing of 40 - 150 kg/cm<sup>2</sup> 100%. 100%, if a modulus is too low, a mechanical strength and abrasion resistance will fall, and 100%, if a modulus is too high, aesthetic property will become hard.

[0028] It dissolves in a proper organic solvent and let the above-mentioned silicon denaturation polycarbonate system polyurethane be a polyurethane solution. In this polyurethane solution, various additive agents, such as colorant, an antioxidant, light stabilizer, a spray for preventing static electricity, fire retardant, natural powder, and a bulking agent, can also be added if needed. If it is a range which does not spoil damage resistance, abrasion resistance, and oleic acid-proof nature, it is

also possible to use together and use polyurethane other than the above-mentioned silicon denaturation polycarbonate system polyurethane.

[0029]As an organic solvent in which the above-mentioned silicon denaturation polycarbonate system polyurethane is dissolved, Methanol, ethanol, isopropyl alcohol, butanol, toluene, Xylene, methyl ethyl ketone, methyl-n-propyl ketone, methyl isobutyl ketone, A diethyl ketone, methyl cellosolve, butyl cellosolve, a cellosolve acetate, A mixed solvent etc. of two or more sorts of organic solvents chosen from an organic solvent chosen from dimethylformamide, dimethylacetamide, dimethyl sulfoxide, N-methyl pyrrolidone, etc. or these can be used.

[0030]A silicon denaturation polycarbonate system polyurethane solution produced by performing it above, By proper means, such as a knife coating machine, a comma doctor, and a roll coater. It is coated on an epidermis layer which consists of thermoplastic elastomer olefin, it heats and dries, and a tunic of silicon denaturation polycarbonate system polyurethane is formed on an epidermis layer which consists of thermoplastic elastomer olefin. As for thickness of a tunic by this silicon denaturation polycarbonate system polyurethane solution, it is desirable to be referred to as about 10-100 micrometers.

[0031]In forming a tunic by a silicon denaturation polycarbonate system polyurethane solution on an epidermis layer which consists of thermoplastic elastomer olefin, In order to raise the adhesive property of a tunic, it is desirable to precede to coat a polyurethane solution, to perform corona discharge treatment on an epidermis layer, or to perform priming using a publicly known primer. When a tunic is formed without performing such processing, appearance not only gets worse, but by friction etc., a tunic exfoliates from an epidermis layer which consists of thermoplastic elastomer olefin, and abrasion resistance does not fully improve.

[0032]Like the conventional decoration sheet, embossing may be performed to a decoration sheet of this invention produced by performing it above, and a surface treatment aiming at the further improvement in surface intensity, gloss adjustment, etc. can also be performed to it. Embossing may be performed before forming a tunic by a silicon denaturation polycarbonate system polyurethane solution.

[0033]

[Example]Hereafter, although the example of the decoration sheet of this invention is described based on a drawing, this invention is not limited to the example shown below.

[0034]The decoration sheet 1 shown in drawing 1 on the base fabric 13 which consists of polyolefine textiles, After laminating the cross-linked polyethylene foam 11 of 1.0-mm-thick marketing and performing corona discharge treatment to the surface of the cross-linked polyethylene foam 11, The epidermis layer 12 with a thickness of 0.5 mm which consists of thermoplastic elastomer olefin is formed in the corona-discharge-treatment side by the calendar topping method. After laminating the decoration sheet shown in drawing 1 so that it may become the above-mentioned lamination, it is heated from the epidermis layer side, embossing is performed, and the variegated pattern 14 is formed.

[0035]On the surface of the epidermis layer 22 of the sheet which consists of lamination called the epidermis layer 22 which consists of the base fabric 23 / cross-linked polyethylene foam 21 / thermoplastic elastomer olefin as what is shown in drawing 1 with the same decoration sheet 2 shown in drawing 2. The tunic 25 by a silicon denaturation polycarbonate system polyurethane solution is formed. The variegated pattern 24 by embossing is formed like the decoration sheet 1 shown also in the decoration sheet 2 shown in drawing 2 at drawing 1. After this embossing forms the above-mentioned tunic 25, it may be performed, and after it performs embossing, it may form the above-mentioned tunic 25.

[0036]

[Effect of the Invention]Since the composition of forming in the surface of a bridge construction ethylene system polymer foaming layer the epidermis layer which consists of thermoplastic elastomer olefin was used for the decoration sheet of this invention, it does not require art special

to manufacturing, but can provide it cheaply.

[0037] moreover -- even if it is after embossing, without it seeming that a foaming layer is crushed even if it forms the variegated pattern by embossing since a foaming layer consists of bridge construction ethylene system polymer -- embossing before -- abbreviated -- the same thickness and physical properties are maintained. And it is fixed firmly and the variegated pattern formed by embossing also has the advantage that disappearance of the variegated pattern by temporality is not seen, either.

---

[Translation done.]



**\* NOTICES \***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DESCRIPTION OF DRAWINGS**

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1]It is a partial expanded sectional view showing one example of the decoration sheet of this invention.

[Drawing 2]It is a partial expanded sectional view showing other one example (example in which the polyurethane tunic was formed) of the decoration sheet of this invention.

[Description of Notations]

1, 2 decoration sheets

11, 21 cross-linked-polyethylene foaming layer

12, the epidermis layer by 22 thermoplastic elastomer olefin

13 and 23 Base fabric

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-315482

(43) 公開日 平成11年(1999)11月16日

(51) Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

F.I

D 0 6 N 7/00

D 0 6 N 7/00

B 3 2 B 25/08

B 3 2 B 25/08

27/32

27/32

E

27/40

27/40

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号

特願平10-118445

(22) 出願日

平成10年(1998) 4月28日

(71) 出願人 000000077

アキレス株式会社

東京都新宿区大京町22番地の5

(72) 発明者 鈴木 洋司

栃木県足利市福居町1365-11

(72) 発明者 荒井 圭二

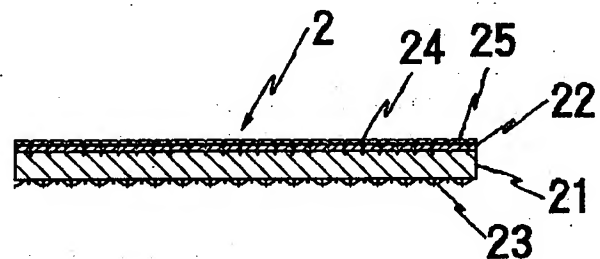
群馬県太田市今泉町2219-34

(54) 【発明の名称】 装飾シート及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 製造するのに特別な製造技術を必要としない、オレフィン系重合体からなる装飾シート及びその製造方法を提供すること。

【解決手段】 架橋エチレン系ポリマー発泡層の表面に、オレフィン系熱可塑性エラストマー層を、接着剤を介さずに直接形成し、装飾シートを得る。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも、架橋エチレン系ポリマーからなる発泡層及びその表面上に形成されたオレフィン系熱可塑性エラストマーからなる表皮層を備える装飾シート。

【請求項2】 架橋エチレン系ポリマーからなる発泡層の表面に、オレフィン系熱可塑性エラストマーからなる表皮層を、接着剤を介さずに形成してなる請求項1記載の装飾シート。

【請求項3】 架橋ポリエチレン系ポリマーからなる発泡層の裏面に基布を設けてなる請求項1又は2記載の装飾シート。

【請求項4】 基布が、ポリオレフィン繊維からなる織布、編布又は不織布である請求項3記載の装飾シート。

【請求項5】 オレフィン系熱可塑性エラストマーからなる表皮層の表面に、シリコン変性ポリカーボネート系ポリウレタン溶液による被膜が形成されてなる請求項1～4いずれか1項記載の装飾シート。

【請求項6】 表面に、エンボス加工による絞模様が形成されてなる請求項1～5いずれか1項記載の装飾シート。

【請求項7】 少なくとも、表面側が架橋エチレン系ポリマーからなる発泡層が形成された基体シートの表面に、接着剤層を介さずに、直接オレフィン系熱可塑性エラストマーからなる表皮層を形成することを特徴とする装飾シートの製造方法。

【請求項8】 オレフィン系熱可塑性エラストマーからなる表皮層を形成するのに先立ち、架橋エチレン系ポリマーからなる発泡層の表面にコロナ放電処理を施すことを特徴とする請求項6記載の装飾シートの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、オレフィン系重合体を主体とした発泡層を有する装飾シートに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来より、家具表装材、車輛用内装材、靴胛被材、鞆・袋物等の素材として、一般に塩ビレザーと呼ばれる、基布の表面にポリ塩化ビニルによる層を形成したものや、一般にTPOレザーと呼ばれる、基布の表面にオレフィン系熱可塑性エラストマーによる層を形成したもの等の装飾シートが使用されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】ところで、上記した塩ビレザーは非発泡タイプのもので発泡タイプのものが市販されているが、上記したTPOレザーは、その殆どが、基布の表面に非発泡のオレフィン系熱可塑性エラストマーによる層を形成した非発泡タイプのものである。発泡タイプの装飾シートは、軽量で、風合いが柔らかい等の利点があるが、素材がオレフィン系熱可塑性エラストマーであるTPOレザーにおいては、このオレフィン系熱可塑性エラストマーの発泡層を得ることが難しく、製造するのに特殊な技術が必要とされるため、塩ビレザーの発泡タイプの装飾シートのように広く使用されるには至っていない。

【0004】本発明は、TPOレザーと同様、オレフィン系重合体を主な素材とする、発泡タイプの装飾シートでありながら、製造するのに特殊な技術を要しない装飾シート及びその製造方法を提供するものである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するためになされた本発明の装飾シートは、少なくとも、架橋エチレン系ポリマーからなる発泡層及びその表面上に形成されたオレフィン系熱可塑性エラストマーからなる表皮層を備えることを特徴とするものである。

【0006】上記の架橋エチレン系ポリマーからなる発泡層は、電子線、ベータ線、ガンマ線等の高エネルギー放射線を照射することにより、エチレン系ポリマーを架橋させ、これを発泡させることにより、得られるものである。

【0007】上記のエチレン系ポリマーは、低密度ポリエチレン(LDPE)、線状低密度ポリエチレン(LLDPE)、超低密度ポリエチレン(VLLDPE)等のポリエチレン；エチレンを主体とする他のモノマーとの共重合体、例えば、エチレン/酢酸ビニル共重合体、エチレン/(メタ)アクリル酸エステル共重合体、エチレン/ $\alpha$ -オレフィン系共重合体等のエチレン系共重合体(グラフトコポリマーも含む)；これらから選ばれる二種以上のエチレン系ポリマーの混合物；これらのエチレン系ポリマーを主体とする他のポリマー、例えば、ポリ酢酸ビニル、ポリプロピレン(プロピレンとエチレンのランダムもしくはブロック共重合体、すなわちランダムポリプロピレンやブロックポリプロピレン等も含む)、ポリブテン、ブテン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体、オレフィン系ゴム(イソプレンゴム、ブチルゴム、エチレン/プロピレンゴム、エチレン/ブテンゴム、エチレン/ヘキセンゴム、エチレン/オクテンゴム等)、アイオノマー等との混合物；等である。

【0008】上記のエチレン系ポリマーには、発泡させ、架橋エチレン系ポリマー発泡層を形成するための発泡剤が添加される。この発泡剤としては、アゾジカルボアミド、オキシビスベンゼンスルフォニルヒドラジド、ベンゼンスルフォニルヒドラジド、p-トルエンスルフォニルヒドラジド、ジアゾアミノベンゼン、アゾビスイソブチロニトリル等から選ばれる一種又は二種以上の熱分解型有機系発泡剤が使用できる。これらの発泡剤の添加量は、所望の発泡倍率、使用する発泡剤の種類等によって異なり一概には決められないが、目安としては、エチレン系ポリマー100重量部当たり0.5～10重量部程度である。

【0009】また、上記のエチレン系ポリマーには、必要に応じて、発泡助剤、パラフィン系オイルやオレフィン系ワックス等の軟化剤、滑剤、酸化防止剤、帯電防止剤、難燃剤、紫外線吸収剤、光安定剤、着色剤、無機充填剤等の各種添加剤を添加してもよい。

【0010】上記した架橋エチレン系ポリマー発泡層は、上記のエチレン系ポリマー、発泡剤及び必要に応じて添加される各種添加剤からなる組成物を、例えば、押出機のTダイから押出すなどしてシート化した後、電子線等を照射して架橋反応させ、その後、加熱して発泡させることにより得られるものである。

【0011】尚、架橋エチレン系ポリマー発泡層の厚さは、0.1~2.0mm程度、特に0.5~1.5mm程度とするのが望ましい。架橋エチレン系ポリマー発泡層の厚さが薄すぎると、従来のTPOレザー等（すなわち、非発泡のオレフィン系熱可塑性エラストマー層のみを形成した装飾シート）と大差ない装飾シートしか得られず、架橋エチレン系ポリマー発泡層の厚さが厚くなりすぎると、風合いが硬くなる等の問題がある他、装飾シート全体の厚さが厚くなりすぎ、従来より使用されている塩ビレザーやTPOレザー等と同様に用途に使用するものとして不適当なものとなる。

【0012】このようにして、シート化し、発泡させた架橋エチレン系ポリマーは、それ単独（すなわち、架橋エチレン系ポリマー発泡シート）でも、本発明の装飾シートの基体シートとなり得るが、一般的には、これと基布等とを積層して、本発明の装飾シートの基体シートとされる。基布等と架橋エチレン系ポリマー発泡層と基布等との積層は、上記のようにして得られた架橋エチレン系ポリマー発泡層（シート）と基布とを、後工程によりラミネートする方法や、エチレン系ポリマー、発泡剤及び必要に応じて添加される各種添加剤からなる組成物を、押出機のTダイから基布上に押出したり、いわゆるカレンダートップピング法等によって、基布上に未発泡、未架橋状態のエチレン系ポリマーからなる層を形成し、その後、架橋・発泡させる方法、等により行なわれる。勿論、このとき適宜の接着剤を使用することも可能である。

【0013】上記の基布としては、従来よりTPOレザーにおいて使用されている、ポリエステル、ポリアミド、ポリアクリロニトリル、ポリオレフィン、ポリビニルアルコール等の合成繊維；綿、絹、羊毛、麻等の天然繊維；レーヨン、スフ、アセテート等の再生繊維；等の単独もしくは混紡繊維、或いは、海島型構造から少なくとも一成分を溶解除去したり、芯鞘型もしくは交互配列による蜜柑型構造の二成分繊維を分割したりすることにより極細繊維に変性された多成分繊維、等からなる、必要に応じて起毛処理された織布、編布、不織布等が使用できる。中でも、ポリオレフィン繊維からなる織布、編布、不織布等を基布として使用した場合、全てオレフィ

ン系重合体から構成されていることになるので、得られた装飾シートを加熱・溶融させてリサイクルする場合に、わざわざ基布を剥離する必要がないという利点がある。

【0014】上記の基体となるシートの架橋エチレン系ポリマー発泡層の表面には、オレフィン系熱可塑性エラストマーからなる表皮層が形成される。

【0015】オレフィン系熱可塑性エラストマーとしては、従来よりTPOレザー等において使用されている市販のものをそのまま使用することができ、例えば、エチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合ゴムの部分架橋物とオレフィン系樹脂との混合物、エチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体とオレフィン系樹脂との部分架橋物、エチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合ゴムとエチレン系樹脂との部分架橋物、天然ゴムや合成ゴム等のゴム状物とオレフィン系樹脂との混合物等が使用できる。また、このオレフィン系熱可塑性エラストマーには、必要に応じて、パラフィン系オイル、オレフィン系ワックス等の軟化剤、炭酸カルシウムやタルク等の無機充填剤、酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、滑剤、着色剤等の各種添加剤を添加することができる。

【0016】この表皮層の形成は、例えば、カレンダーロールによって圧延された溶融状態のオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物を架橋エチレン系ポリマー発泡層表面にトップピングする方法（カレンダートップピング法）、溶融状態のオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物を、押出機のTダイより架橋エチレン系ポリマー発泡層表面上に押し出し積層する方法、カレンダー法や押出法等によってシート化されたオレフィン系熱可塑性エラストマーシートを、架橋エチレン系ポリマー発泡層表面上に熱ラミネートする方法、等により行なわれる。また、オレフィン系熱可塑性エラストマー組成物が液状物である場合には、架橋エチレン系ポリマー発泡層表面上に適宜の手段でコーティングすることにより、オレフィン系熱可塑性エラストマーによる表皮層を形成することもできる。

【0017】本発明の装飾シートは、オレフィン系熱可塑性エラストマーによる表皮層を、上記のような手段によって、架橋エチレン系ポリマー発泡層表面に接着剤を介さず直接形成するようにして製造するのが望ましいが、別々に製造したオレフィン系熱可塑性エラストマーによる表皮層と架橋エチレン系ポリマー発泡層とを、適宜の接着剤を用いて接着することにより製造することも可能である。

【0018】尚、架橋エチレン系ポリマー発泡層上にオレフィン系熱可塑性エラストマーによる表皮層を形成するにあたっては、架橋エチレン系ポリマー発泡層とオレフィン系熱可塑性エラストマーによる表皮層との接着性を向上させるため、オレフィン系熱可塑性エラストマーによる表皮層を形成するのに先立ち、架橋エチレン系ポ

リマー発泡層の表面にコロナ放電処理を施すこともできる。

【0019】このようにして得られた本発明の装飾シートは、表面にエンボス加工による絞模様を形成することもできる。特に、本発明の装飾シートにおいては、発泡層が架橋エチレン系ポリマーにより形成されているものであるため、エンボス加工時に発泡層が潰れてしまうようなことがなく、エンボス加工後も、エンボス加工前と略同じ厚さ、物性が保たれる。しかも、エンボス加工によって形成した絞模様はしっかりと固定され、一般的な発泡層にエンボス加工した場合に見られるような、経時による絞模様の消失（経時につれて凹凸が戻ってしまい、模様が消失する現象）は見られない。このように、本発明の装飾シートは、エンボス加工による絞模様を形成するのに適したものであるといった利点もある。

【0020】尚、本発明の装飾シートは、表皮層がオレフィン系熱可塑性エラストマーからなるため、塩ビレザー等と比べると、表面の耐傷性、耐摩耗性及び耐オレイン酸性に劣る。これを改善するためには、オレフィン系熱可塑性エラストマーからなる表皮層上に、シリコン変性ポリカーボネート系ポリウレタン溶液をコーティングし、被膜を形成するのが望ましい。

【0021】上記のシリコン変性ポリカーボネート系ポリウレタンとは、ポリカーボネートジオール、ジソシアネート化合物、低分子鎖伸長剤及びオルガノポリシロキシル基を有するシリコン化合物を所望の割合で反応させることにより得られる、分子鎖中にオルガノポリシロキシル基を有するポリウレタン、もしくは、末端がイソシアネート基と非反応性の官能基で封止されたオルガノポリシロキシル基を有するポリウレタンである。

【0022】上記のポリカーボネートジオールとしては、例えば、ポリエチレンカーボネートジオール、ポリブチレンカーボネートジオール、ポリヘキサメチレンカーボネートジオール等の中から選ばれる一種又は二種以上のポリアルキレンカーボネートジオールを使用することができる。

【0023】上記のジソシアネート化合物としては、例えば、芳香族ジソシアネート、脂肪族ジソシアネート、脂環族ジソシアネート、環状基を有する脂肪族ジソシアネート等から選ばれる一種又は二種以上のジソシアネート化合物が使用できる。このジソシアネート化合物は、いわゆる無黄変型のジソシアネート化合物であっても、難黄変型のジソシアネート化合物であっても差し支えないが、難黄変型のジソシアネート化合物を使用した方が、耐傷性、耐摩耗性及び耐オレイン酸性により優れたものが得られる。尚、用途によっては、無黄変型のジソシアネート化合物を使用せざるを得ないような場合もあるが、このような場合にあっては、イソホロンジソシアネート、或いはこれを主体としたシクロヘキシルジソシアネート又は、及びジシク

ロヘキシルメタンジイソシアネートとの混合物を使用することにより、それ以外の無黄変型ジソシアネートを使用した場合よりも、耐オレイン酸性を向上させることができる。

【0024】低分子鎖伸長剤としては、例えば、脂肪族ジオール、脂環族ジオール、脂肪族ジアミン、脂環族ジアミン、ヒドラジン誘導体等から選ばれる一種又は二種以上の、活性水素原子を少なくとも二個有する化合物が使用できる。

10 【0025】シリコン化合物中のオルガノポリシロキシル基は、ポリアルキルシロキシル基とポリアリールシロキシル基とが、ランダム或いはブロック状に共重合したものであってもよい。また、末端がイソシアネート基と非反応性の官能基で封止されたオルガノポリシロキシル基として具体的には、トリアルキルシリル基やトリアリールシロキシル基で封止されたオルガノポリシロキシル基が挙げられる。

20 【0026】以上のポリカーボネートジオール、ジソシアネート化合物、低分子鎖伸長剤及びシリコン化合物を反応させて得られるシリコン変性ポリカーボネート系ポリウレタンとしては、オルガノポリシロキシル基の含有量が、1～50重量%の範囲であるものを使用するのが望ましい。オルガノポリシロキシル基の含有量が少なすぎると、耐摩耗性が十分に向上せず、オルガノポリシロキシル基の含有量が多すぎると、オレフィン系熱可塑性エラストマーからなる表皮層との接着性が悪化するという問題が生じる。

30 【0027】本発明の装飾シートにおいては、以上のポリカーボネートジオール、ジソシアネート化合物、低分子鎖伸長剤及びシリコン化合物を反応させて得られるシリコン変性ポリカーボネート系ポリウレタンとして、100%モジュラスが40～150 kg/cm<sup>2</sup>のものを使用するのが望ましい。100%モジュラスが低すぎると、機械的強度や耐摩耗性が低下し、100%モジュラスが高すぎると、風合いが硬くなる。

40 【0028】上記のシリコン変性ポリカーボネート系ポリウレタンは、適宜の有機溶媒に溶解され、ポリウレタン溶液とされる。このポリウレタン溶液には、必要に応じて、着色剤、酸化防止剤、光安定剤、帯電防止剤、難燃剤、天然粉末、充填剤、等の各種添加剤を添加することもできる。また、耐傷性、耐摩耗性及び耐オレイン酸性を損なわない範囲であれば、上記のシリコン変性ポリカーボネート系ポリウレタン以外のポリウレタンを併用して使用することも可能である。

50 【0029】上記のシリコン変性ポリカーボネート系ポリウレタンを溶解させる有機溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノール、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、メチル-n-プロピルケトン、メチルイソブチルケトン、ジエチルケトン、メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、セ

ロソルブアセテート、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン等から選ばれる有機溶媒もしくはこれらから選ばれる二種以上の有機溶媒の混合溶媒等が使用できる。

【0030】上記のようにして得られたシリコン変性ポリカーボネート系ポリウレタン溶液は、ナイフコーター、コンマドクター、ロールコーター等の適宜の手段により、オレフィン系熱可塑性エラストマーからなる表皮層上にコーティングされ、加熱・乾燥されて、オレフィン系熱可塑性エラストマーからなる表皮層上にシリコン変性ポリカーボネート系ポリウレタンの被膜が形成される。このシリコン変性ポリカーボネート系ポリウレタン溶液による被膜の厚さは、10～100 $\mu$ m程度とするのが望ましい。

【0031】尚、オレフィン系熱可塑性エラストマーからなる表皮層上に、シリコン変性ポリカーボネート系ポリウレタン溶液による被膜を形成するに当たっては、被膜の接着性を向上させるため、ポリウレタン溶液をコーティングするに先立って、表皮層上に、コロナ放電処理を施したり、公知のプライマーを用いてのプライマー処理を施しておくのが望ましい。このような処理を施さずに被膜を形成した場合、摩擦等によって、オレフィン系熱可塑性エラストマーからなる表皮層から被膜が剥離してしまい、見栄えが悪化するのみならず、耐摩耗性が十分に向上しない。

【0032】上記のようにして得られた本発明の装飾シートには、従来の装飾シートと同様に、エンボス加工を施してもよいし、表面強度の更なる向上や艶調整等を目的とした表面処理を施すこともできる。尚、エンボス加工は、シリコン変性ポリカーボネート系ポリウレタン溶液による被膜を形成する前に施してもよい。

【0033】

【実施例】以下、図面に基づいて本発明の装飾シートの実施例について説明するが、本発明は、以下に示す実施例に限定されるものではない。

【0034】図1に示す装飾シート1は、ポリオレフィン繊維からなる基布13の上に、厚さ1.0mmの市販の架橋ポリエチレン発泡体11を積層し、架橋ポリエチレン発泡体11の表面にコロナ放電処理を施した後、そのコロナ放電処理面に、オレフィン系熱可塑性エラストマー

\* マーからなる厚さ0.5mmの表皮層12を、カレンダートップピング法により形成したものである。また、図1に示す装飾シートは、上記の層構成となるように積層した後、表皮層側から加熱して、エンボス加工を施し、絞模様14が形成されている。

【0035】図2に示す装飾シート2は、図1に示すものと同様の、基布23/架橋ポリエチレン発泡体21/オレフィン系熱可塑性エラストマーからなる表皮層22、といった層構成からなるシートの表皮層22の表面に、シリコン変性ポリカーボネート系ポリウレタン溶液による被膜25を形成したものである。また、図2に示す装飾シート2にも、図1に示す装飾シート1と同様、エンボス加工による絞模様24が形成されている。このエンボス加工は、上記の被膜25を形成した後で施してもよいし、エンボス加工を施した後、上記の被膜25を形成してもよい。

【0036】

【発明の効果】本発明の装飾シートは、架橋エチレン系ポリマー発泡層の表面にオレフィン系熱可塑性エラストマーからなる表皮層を形成するといった構成を採用したため、製造するのに特別な技術を要せず、安価に提供し得るものである。

【0037】また、発泡層が架橋エチレン系ポリマーからなるため、エンボス加工による絞模様を形成しても、発泡層が潰れてしまうようなこともなく、エンボス加工後であっても、エンボス加工前と略同じ厚さ、物性が保たれる。しかも、エンボス加工によって形成した絞模様はしっかりと固定され、経時による絞模様の消失も見られないという利点もある。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の装飾シートの一実施例を示す部分拡大断面図である。

【図2】本発明の装飾シートの他の一実施例（ポリウレタン被膜を形成した例）を示す部分拡大断面図である。

【符号の説明】

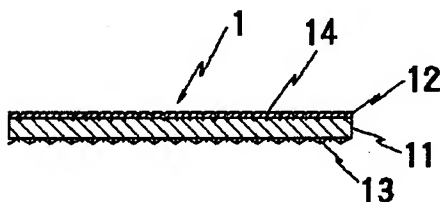
1, 2 装飾シート

11, 21 架橋ポリエチレン発泡層

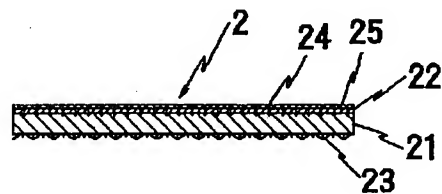
12, 22 オレフィン系熱可塑性エラストマーによる表皮層

13, 23 基布

【図1】



【図2】



【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第5区分

【発行日】平成13年3月13日(2001. 3. 13)

【公開番号】特開平11-315482

【公開日】平成11年11月16日(1999. 11. 16)

【年通号数】公開特許公報11-3155

【出願番号】特願平10-118445

【国際特許分類第7版】

D06N 7/00

B32B 25/08

27/32

27/40

【F I】

D06N 7/00

B32B 25/08

27/32

E

27/40

【手続補正書】

【提出日】平成12年2月14日(2000. 2. 14)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも、架橋エチレン系ポリマーからなる発泡層及びその表面上に形成されたオレフィン系熱可塑性エラストマーからなる表皮層を備える装飾シート。

【請求項2】 オレフィン系熱可塑性エラストマーからなる表皮層の表面に、シリコン変性ポリカーボネート系ポリウレタン溶液による被膜が形成されてなる請求項1記載の装飾シート。

【請求項3】 表面に、エンボス加工による縞模様が形成されてなる請求項1又は2記載の装飾シート。

【請求項4】 少なくとも、表面側が架橋エチレン系ポリマーからなる発泡層が形成された基体シートの表面に、接着剤層を介さずに、直接オレフィン系熱可塑性エラストマーからなる表皮層を形成することを特徴とする装飾シートの製造方法。